

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift

10 DE 41 28 826 A 1

21 Aktenzeichen: P 41 28 826.2  
22 Anmeldetag: 30. 8. 91  
43 Offenlegungstag: 4. 3. 93

51 Int. Cl.<sup>5</sup>:

C 11 D 3/10

D 06 L 1/12

// (C11D 3/10, 1:04,  
1:22, 1:14, 1:28, 3:37,  
3:38, 3:08, 3:12, 3:20,  
1:72) C01D 7/00

DE 41 28 826 A 1

71 Anmelder:

Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:

Block, Christian, Dr., 5000 Köln, DE; Dolhaine, Hans,  
Dr.; Hachgenei, Johannes, Dr.; Schreiber, Gerald;  
Poethkow, Jörg, 4000 Düsseldorf, DE; Upadek,  
Horst, Dr., 4030 Ratingen, DE

54 Wasch- und/oder Reinigungsverfahren

57 Es sollte ein Wasch- und/oder Reinigungsverfahren bereitgestellt werden, bei dem der Bildung von Inkrustationen entgegengewirkt wird, ohne auf den Einsatz von Stoffen, welche die Deposition von Calciumcarbonat auf harten Oberflächen oder textilen Geweben verhindern bzw. verzögern, beispielsweise polymere Polycarboxylate, angewiesen zu sein. Erfindungsgemäß wird die Bildung von Calciumcarbonat in den Mengen, die das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat bei Temperaturen zwischen 15 und 95°C überschreiten, verringert bzw. vermieden, indem Alkalicarbonat der Wasch-, Spül- und Reinigungsflotte zeitverzögert zur Verfügung gestellt wird. Dies kann dadurch erfolgen, daß das Alkalicarbonat später zur Flotte hinzugegeben wird oder daß ein behandeltes Alkalicarbonat eingesetzt wird, dessen Lösegeschwindigkeit bei Temperaturen zwischen 15 und 95°C geringer ist als die des unbehandelten Alkalicarbonats.

DE 41 28 826 A 1

BEST AVAILABLE COPY

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Waschen und/oder Reinigen, neue Mittel, welche in diesem Verfahren eingesetzt werden, sowie Verfahren zur Herstellung der neuen Mittel.

Es ist allgemein bekannt, daß in Wasch- und/oder Reinigungsverfahren, wobei zu Wasser mit einer Härte oberhalb 0°d ein Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel mit üblichen Inhaltsstoffen, zu denen auch Alkalicarbonat gehören, gegeben wird, Inkrustationen durch die Bildung von schwerlöslichem Calciumcarbonat hervorgerufen werden. Zwar werden in Wasch- und/oder Reinigungsverfahren heutzutage Mittel eingesetzt, die Buildersubstanzen enthalten, deren Aufgabe unter anderem darin besteht, der Bildung von Calciumcarbonat und somit der Entstehung von Inkrustationen entgegenzuwirken. Zu den modernen und bedeutendsten Buildersubstanzen der modernen Zeit gehören die Alumosilikate, insbesondere Zeolith wie Zeolith NaA in Waschmittelqualität. Ein Nachteil dieser Zeolithe besteht jedoch darin, daß in Wasch- und/oder Reinigungsverfahren, bei denen Mittel eingesetzt werden, die sowohl Zeolith als auch Alkalicarbonat enthalten, die Bildung des schwerlöslichen Calciumcarbonats aus Alkalicarbonat und den Härtebildner des Wassers schneller erfolgt als der Kationenaustausch durch die Buildersubstanz Zeolith. Um störende Inkrustationen zu vermeiden, ist es daher erforderlich, den in den Wasch- und/oder Reinigungsverfahren eingesetzten Mitteln weitere Verbindungen, beispielsweise polymere Polycarboxylate zuzusetzen, welche verhindern sollen, daß sich das entstandene Calciumcarbonat auf harten Oberflächen oder textilen Geweben niederschlägt.

Die Aufgabe der Erfindung bestand darin, ein Wasch- und/oder Reinigungsverfahren bereitzustellen, bei dem Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel mit üblichen Inhaltsstoffen, eingesetzt werden sollen, und bei dem der Bildung von Inkrustationen aber entgegengewirkt wird, ohne daß man auf den Einsatz von Stoffen, welche die Deposition von Calciumcarbonat auf harten Oberflächen oder textilen Geweben verhindern beziehungsweise verzögern, beispielsweise polymere Polycarboxylate, angewiesen ist. Eine weitere Aufgabe bestand darin, Alkalicarbonat in einer neuen Anbietungsform bereitzustellen, welche in den erfindungsgemäßen Wasch- und/oder Reinigungsverfahren beziehungsweise in den dort eingesetzten Wasch-, Spül- oder Reinigungsmitteln eingesetzt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein Wasch- und/oder Reinigungsverfahren, wobei beim Einsatz eines Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittels mit üblichen Inhaltsstoffen die Bildung von Inkrustationen dadurch verringert wird, daß die durch den Zusatz von Alkalicarbonat zu Wasser mit einer Härte oberhalb 0°d hervorgerufene Bildung von Calciumcarbonat in den Mengen, die das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat bei Temperaturen zwischen 15 und 95°C überschreiten, verringert beziehungsweise vermieden wird, indem das Alkalicarbonat der Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte zeitverzögert zur Verfügung gestellt wird.

Vorzugsweise wird das Alkalicarbonat der Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte derart zeitverzögert zur Verfügung gestellt, daß in der ersten Minute, insbesondere in den ersten 2 Minuten und mit besonderem Vorteil in den ersten 10 Minuten, beispielsweise nach 3, 4, 5 oder 6 Minuten, nach der Zugabe des Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittels zur Flotte 10 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 100 Gew.-% und insbesondere 30 bis 80 Gew.-% weniger Alkalicarbonat, bezogen auf die Gesamtmenge Alkalicarbonat, zur Verfügung gestellt wird, als dies bei derselben Gesamtmenge Alkalicarbonat, die über ein herkömmliches alkalicarbonathaltiges Mittel mit üblicher Zusammensetzung eingebracht wird, der Fall ist. Das Alkalicarbonat kann in einer bevorzugten Ausführungsform dadurch zeitverzögert zur Verfügung gestellt werden, daß ein behandeltes Alkalicarbonat, das durch Modifizierung eines unbehandelten Alkalicarbonats erhalten wurde und eine geringere Lösegeschwindigkeit in Wasser bei Temperaturen zwischen 15 und 95°C als das unbehandelte Alkalicarbonat besitzt, separat mit einem Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel in die Wasch- und/oder Reinigungsflotte oder als Bestandteil eines Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittels in die Wasch- und/oder Reinigungsflotte eingebracht wird. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das Alkalicarbonat dadurch zeitverzögert zur Verfügung gestellt, daß die Zugabe eines behandelten oder unbehandelten Alkalicarbonats zur Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte 1 bis 5 Minuten, vorzugsweise 2 bis 3 Minuten, nach der Zugabe eines Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittels, das kein Alkalicarbonat enthält, erfolgt.

Unter einem "unbehandelten Alkalicarbonat" wird im Rahmen dieser Offenbarung ein handelsübliches Alkalicarbonat verstanden, das als Ausgangsmaterial zur Herstellung des "behandelten Alkalicarbonats" dient. Beispiele für diese im Handel erhältlichen Alkalicarbonat sind sowohl leichte als auch verdichtete, pulverförmige oder granulare Alkalicarbonat mit einem Schüttgewicht zwischen 300 und 1200 g/l sowie walzenkompaktierte Alkalicarbonat in Schülpen-Form. Diese unbehandelten Alkalicarbonat können zum Beispiel bei den Firmen Matthes & Weber, Bundesrepublik Deutschland, Sodawerk Bernburg GmbH, Bundesrepublik Deutschland, oder Deutsche Solvay-Werke GmbH bezogen werden. Vorzugsweise wird als unbehandeltes Alkalicarbonat ein Natriumcarbonat, insbesondere ein wasserhaltiges oder wasserfreies granuliertes oder kristallisiertes Natriumcarbonat mit einem Schüttgewicht zwischen 500 und 1200 g/l, mit besonderem Vorteil zwischen 800 und 1000 g/l, eingesetzt, wobei letzteres mindestens zu 85 Gew.-% aus Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 200 und 2000 µm und zu maximal 5 Gew.-% aus Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 200 µm besteht.

Gegenstand der Erfindung ist in einer weiteren Ausführungsform das behandelte Alkalicarbonat, das bei Temperaturen zwischen 15 und 95°C eine geringere Lösegeschwindigkeit in Wasser als das unbehandelte Alkalicarbonat besitzt. Dabei ist ein behandeltes Alkalicarbonat bevorzugt, das durch das Schmelzen des unbehandelten Alkalicarbonats und durch das anschließende Vermahlen der abgekühlten Schmelze erhalten wird, wobei maximal 10 Gew.-% der gemahlten Teilchen einen Durchmesser kleiner 0,8 mm und insbesondere mindestens 90 Gew.-% der gemahlten Teilchen einen Durchmesser zwischen 0,8 und 2 mm aufweisen.

Insbesondere ist jedoch ein behandeltes Alkalicarbonat bevorzugt, welches unbehandeltes oder durch das Schmelzen des unbehandelten Alkalicarbonats und anschließendes Vermahlen der abgekühlten Schmelze erhal-

tenes behandeltes Alkalicarbonat enthält und teilweise oder ganz umhüllt ist. Dabei tritt der Effekt einer geringeren Lösegeschwindigkeit in Wasser des behandelten Alkalicarbonats gegenüber dem unbehandelten Alkalicarbonat bereits dann auf, wenn nur geringe Teile der gesamten Oberfläche des unbehandelten Alkalicarbonats umhüllt sind. Vorteilhafterweise sind dabei jedoch 10 bis 100%, vorzugsweise 30 bis 100% und insbesondere 50 bis 100% der gesamten Oberfläche des unbehandelten Alkalicarbonats umhüllt. Die Umhüllungssubstanz kann dementsprechend in einem sehr variablen Gewichtsverhältnis Umhüllungssubstanz Alkalicarbonat eingesetzt werden. Vorzugsweise enthält behandeltes, umhülltes Alkalicarbonat 0,5 bis 90 Gew.-%, insbesondere 1 bis 50 Gew.-% und mit besonderem Vorteil 2 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das unbehandelte Alkalicarbonat, an Umhüllungssubstanz.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die behandelten Alkalicarbonat Umhüllungssubstanzen, die Aniontenside in ihrer Säureform sind. Geeignete Aniontenside in ihrer Säureform sind beispielsweise solche vom Typ der organisch derivatisierten Sulfonsäuren und Schwefelsäuren. Als Derivate vom Sulfonsäure-Typ kommen vorzugsweise Alkylarylsulfonsäuren, insbesondere  $C_9-C_{13}$ -Alkylbenzolsulfonsäuren,  $C_8-C_{18}$ -Alkylsulfonsäuren, einfach oder mehrfach ungesättigte  $C_8-C_{22}$ -Alkylensulfonsäuren, insbesondere monoethylenisch ungesättigte  $C_8-C_{22}$ -Alkylensulfonsäuren, sowie Sulfonsäuren von Mono- und/oder Polycarbonsäuren, insbesondere  $\alpha$ -Sulfofettsäuren und Sulfobernsteinsäure, in Betracht.

Geeignete organische Derivate vom Schwefelsäure-Typ sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs (Alkylschwefelsäuren), das heißt aus  $C_8-C_{18}$ -Alkoholen, insbesondere aus Fettalkoholen, zum Beispiel aus Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den  $C_{10}-C_{20}$ -Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-methyl-verzweigte  $C_9-C_{11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol, sind geeignet. Ebenso eignen sich Fettsäuremonoglycerid-Schwefelsäuren.

Als weitere Aniontenside in ihrer Säureform sind Fettsäuren aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten oder ethylenisch ungesättigten  $C_8-C_{28}$ -Fettsäuren oder Gemische davon zu nennen. Geeignet sind insbesondere natürliche Fettsäuregemische, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100% aus gesättigten  $C_{12}-C_{18}$ -Fettsäuren und zu 0 bis 50 Gew.-% aus Ölsäuren zusammengesetzt sind. Insbesondere sind länger-kettige Fettsäuren mit 16 bis 24 C-Atomen, gegebenenfalls im Gemisch mit kürzerkettigen Fettsäuren mit 8 bis 10 C-Atomen bevorzugt. Besonders bevorzugte Fettsäuren sind Stearinsäure und iso-Stearinsäure beziehungsweise deren Mischungen.

Weitere geeignete Aniontenside in ihrer Säureform sind die fluorierten beziehungsweise perfluorierten Derivate der genannten Schwefelsäure-Derivate, Sulfonsäure-Derivate und der Fettsäuren.

Das behandelte Alkalicarbonat enthält vorzugsweise Aniontenside in ihrer Säureform zu 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das unbehandelte Alkalicarbonat. Insbesondere enthalten die behandelten Alkalicarbonat organische Derivate der Schwefelsäure und der Sulfonsäure, beispielsweise  $C_8-C_{18}$ -Alkylschwefelsäure und  $C_9-C_{13}$ -Alkylbenzolsulfonsäure, in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus unbehandeltem Alkalicarbonat und Aniontensid in Säureform. Der Gehalt der behandelten Alkalicarbonat an Fettsäuren beziehungsweise Fettsäuregemischen beträgt vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das unbehandelte Alkalicarbonat, wobei es besonders vorteilhaft sein kann, wenn die behandelten Alkalicarbonat als Umhüllungssubstanzen eine Mischung aus Fettsäuren beziehungsweise einem Fettsäuregemisch und organischen Derivaten der Schwefelsäuren oder der Sulfonsäuren, beispielsweise 2 bis 5 Gew.-%  $C_{12}-C_{18}$ -Fettsäuren beziehungsweise Fettsäure-Gemisch und 5 bis 15 Gew.-%  $C_{12}-C_{18}$ -Alkylschwefelsäure oder  $C_9-C_{13}$ -Alkylbenzolsulfonsäure, jeweils bezogen auf das unbehandelte Alkalicarbonat, enthalten. Insbesondere sind jedoch behandelte Alkalicarbonat bevorzugt, die als Umhüllungssubstanzen eine Mischung aus Fettsäure beziehungsweise einem Fettsäure-Gemisch und Alkalisilikaten, beispielsweise eine Mischung aus 2 bis 15 Gew.-% Fettsäure beziehungsweise Fettsäure-Gemisch und aus 2 bis 10 Gew.-% amorphem Alkalisilikat enthalten.

Das Umhüllen des unbehandelten Alkalicarbonats mit Aniontensiden in ihrer Säureform kann in allen üblichen Misch- und/oder Granuliertvorrichtungen durchgeführt werden. Vorzugsweise werden dabei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und  $150^{\circ}\text{C}$ , beispielsweise bis  $100^{\circ}\text{C}$  und insbesondere zwischen  $40$  und  $80^{\circ}\text{C}$ . In den Fällen, in denen behandeltes Alkalicarbonat durch das Umhüllen von unbehandeltem Alkalicarbonat mit Fettsäure beziehungsweise einem Fettsäure-Gemisch hergestellt wird, ist es besonders vorteilhaft, wenn das Umhüllen des unbehandelten Alkalicarbonats bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Fettsäure beziehungsweise des Fettsäuregemisches durchgeführt wird.

Weitere geeignete Umhüllungssubstanzen sind bekannte, nichttensidartige Schauminhibitoren, beispielsweise Silikone, vorzugsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffinen oder Wachsen. Insbesondere sind lineare oder verzweigte Dimethylpolysiloxane, die vorteilhafterweise eine relative Molekülmasse zwischen 1000 und 100 000 enthalten, bevorzugt. Dabei besitzen verzweigte Dimethylpolysiloxane, welche Carboxylat-Gruppen in den Seitenketten aufweisen, besonders vorteilhafte Eigenschaften. Die Silikone werden allein oder im Gemisch, insbesondere im Gemisch mit anderen Umhüllungssubstanzen eingesetzt. Vorzugsweise beträgt der Gehalt der behandelten Alkalicarbonat an Silikonen 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe aus unbehandeltem Alkalicarbonat und Umhüllungssubstanzen. Die Umhüllung des unbehandelten Alkalicarbonats mit Silikonen wird wie oben beschrieben, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen  $40$  und  $150^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.

Weitere geeignete Umhüllungssubstanzen sind Feststoffe aus der Gruppe Calciumstearat, Mikrowachse, beispielsweise ein Mikropulver, das unter der Bezeichnung Hoechst-Wachs C<sup>®</sup> bei der Firma Hoechst AG, Bundesrepublik Deutschland, erhältlich ist, amorphe und kristalline Alkalisilikate, Zeolith, insbesondere Zeolith NaA in Waschmittelqualität, und natürliche oder synthetische Schichtsilikate, insbesondere Smektit und Bento-

nite. Dabei werden vorzugsweise feinteilige Feststoffe als Umhüllungssubstanz eingesetzt, die zu mindestens 90% aus Teilchen mit einem Durchmesser unterhalb 40  $\mu\text{m}$  bestehen. Die Alkalisilikate sind vorzugsweise amorphe Alkalisilikate mit einem molaren Verhältnis  $\text{M}_2\text{O}$  zu  $\text{SiO}_2$  von 1 : 2,0 bis 1 : 4,5 und insbesondere von 1 : 2,3 bis 1 : 4,0, wobei M vorzugsweise für Natrium oder Kalium steht. Die Umhüllungssubstanz besteht vorzugsweise aus einem oder mehreren der genannten feinteiligen Feststoffe und aus Mischungen der feinteiligen Feststoffe mit anderen Umhüllungssubstanzen. Der Gehalt der behandelten Alkalicarbonate an Umhüllungssubstanzen aus feinteiligen Feststoffen beträgt vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das unbehandelte Alkalicarbonat. Vorteilhafterweise werden dabei Calciumstearat bis 8 Gew.-%, insbesondere bis 5 Gew.-% und mit besonderem Vorteil zwischen 1 und 2 Gew.-%, und Mikrowachse in Mengen zwischen 1 und 20 Gew.-%, insbesondere zwischen 2 und 10 Gew.-% eingesetzt, jeweils bezogen auf das unbehandelte Alkalicarbonat. Alkalisilikate, vorzugsweise Natriumsilikate werden hingegen vorteilhafterweise in Mengen zwischen 1 und 90 Gew.-%, insbesondere zwischen 3 und 80 Gew.-%, eingesetzt, jeweils bezogen auf das unbehandelte Alkalicarbonat.

Das Umhüllen des unbehandelten Alkalicarbonats mit den genannten, vorzugsweise feinteiligen Feststoffen wird vorzugsweise in üblichen Misch-, Schüttel- und Granuliertorrichtungen in einem Trockenmischverfahren durchgeführt. Dabei ist es insbesondere bevorzugt, daß das unbehandelte Alkalicarbonat mit den feinteiligen, vorzugsweise nur mäßig wasserlöslichen bis wasserunlöslichen Feststoffen bei Raumtemperatur bis leicht erhöhten Temperaturen, die unterhalb der Schmelztemperatur der Umhüllungssubstanz liegen und vorzugsweise 60°C, insbesondere 40°C nicht überschreiten, trocken vermisch wird. In einer weiteren Ausführungsform, in der Mikrowachse als Umhüllungssubstanz eingesetzt werden, ist es insbesondere bevorzugt, daß nach dem trockenen Vermischen bei Raumtemperatur bis leicht erhöhten Temperaturen die Temperatur zur Verfestigung der Kernhülle mit dem Kern auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Umhüllungssubstanz erhöht wird, wobei die Temperatur vorzugsweise unter 150°C und insbesondere unter 100°C liegt.

Besonders vorteilhaft sind Umhüllungssubstanzen, die aus Dispersionen von nichtionischen Tensiden und mäßig wasserlöslichen bis wasserunlöslichen Feststoffen bestehen. Zu den geeigneten nichtionischen Tensiden zählen Anlagerungsprodukte von 1 bis 80 Mol Ethylenoxid (EO) an 1 Mol einer aliphatischen Verbindung mit im wesentlichen 8 bis 20 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der Alkohole, Carbonsäuren, Fettamine, Carbonsäureamide oder Alkansulfonamide. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 2 bis 20 Mol, insbesondere von 2 bis 8 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie zum Beispiel an die Anlagerungsprodukte von 3, 5 oder 7 EO an Kokos- oder Talgfettalkohole, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole, oder an sekundäre Alkohole mit 8 bis 18, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen, sowie Mischungen aus diesen. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeschränkte Homologenverteilung (narrow range ethoxylates, nre) auf. Als nichtionische Tenside können auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel  $\text{R}-\text{O}-(\text{G})_x$ , in der R einen primären geradkettigen oder in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet, G ein Symbol ist, das für eine Glykose-Einheit mit 5 oder 6 C-Atomen steht, und der Oligomerisierungsgrad x zwischen 1 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 2 liegt und insbesondere deutlich kleiner als 1,4 ist, beispielsweise in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, eingesetzt werden. Zu den bevorzugten Feststoffen gehören dabei synthetische und natürliche Alumosilikate, beispielsweise Zeolith, insbesondere Zeolith NaA in Waschmittelqualität. Weitere bevorzugte Alumosilikate sind Schichtsilikate, insbesondere Smekite und Bentonite. Dabei beträgt das Gewichtsverhältnis nichtionisches Tensid Feststoff in den Dispersionen vorzugsweise 10 : 1 bis 1 : 5 und insbesondere 5 : 1 bis 1 : 1. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthalten behandelte Alkalicarbonate Umhüllungssubstanzen, die Mischungen aus Dispersionen von mäßig wasserlöslichen bis wasserunlöslichen Feststoffen in nichtionischen Tensiden mit Aniontensiden in Säureform darstellen. Der Gehalt der behandelten Alkalicarbonate an Umhüllungssubstanzen aus Dispersionen von mäßig wasserlöslichen bis wasserunlöslichen Feststoffen in nichtionischen Tensiden beträgt vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das unbehandelte Alkalicarbonat.

Die Umhüllung des unbehandelten Alkalicarbonats mit Dispersionen von mäßig wasserlöslichen bis wasserunlöslichen Feststoffen in nichtionischen Tensiden wird vorzugsweise wie die Umhüllung des unbehandelten Alkalicarbonats mit Aniontensiden in ihrer Säureform durchgeführt. Dabei sind Temperaturen von 40 bis 100°C und insbesondere von 60 bis 80°C besonders bevorzugt.

Gegenstand der Erfindung ist in einer weiteren Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines behandelten Alkalicarbonats, wobei das Umhüllen mit einer wässrigen Lösung oder einer wässrigen Dispersion der Umhüllungssubstanzen durchgeführt wird. Vorzugsweise wird das Umhüllen mit einer wässrigen Lösung eines Alkalisilikats mit einem molaren Verhältnis  $\text{M}_2\text{O}$  zu  $\text{SiO}_2$  von 1 : 2,0 bis 1 : 4,5, wobei M für Natrium oder Kalium steht, durchgeführt. Insbesondere ist es bevorzugt, daß das Umhüllen mit einer wässrigen Lösung eines Natriumsilikats mit einem molaren Verhältnis 1 : 2,3 bis 1 : 4,0 erfolgt. Dabei wird vorteilhafterweise eine 10 bis 60 Gew.-%ige Lösung eines Alkalisilikats auf das unbehandelte Alkalicarbonat bei erhöhten Temperaturen, insbesondere bei Temperaturen zwischen 80 und 140°C, in einem Mischer oder Granulator, in einem warmen Luftstrom oder einer Wirbelschicht aufgesprüht. Das Verfahren kann in üblichen Mischern, beispielsweise vom Typ Lödige, Schugi oder Eirich, oder in üblichen Wirbelschicht-Vorrichtungen durchgeführt werden.

Gegenstand der Erfindung ist in einer weiteren Ausführungsform ein festes Wasch-, Spül- und/oder Reinigungsmittel, das ein behandeltes Alkalicarbonat enthält. Bevorzugt sind dabei Mittel, insbesondere Schwerpulver mit einem Schüttgewicht zwischen 600 und 1100 g/l, die behandeltes Alkalicarbonat, vorzugsweise Natriumcarbonat, in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Waschmittel, sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Wasch-, Spül- oder Reinigungsmitteln enthalten. Dabei können die Mittel nach den bekannten Granulier- und Extrudier-

methoden sowie durch Vermischen mehrerer Basispulver oder Basisgranulate hergestellt werden. So können die Mittel beispielsweise dadurch erhalten werden, daß einem Mittel ohne Alkalicarbonat, das nach den üblichen Sprühtrocknungs-, Granulier- oder Extrudiermethoden hergestellt wurde, das behandelte Alkalicarbonat trocken zugemischt wird.

Zu den weiteren üblichen Inhaltsstoffen von Wasch-, Sprüh- oder Reinigungsmitteln gehören vor allem Tenside wie Aniontenside, Niotenside, Amphotenside oder Kationtenside. Insbesondere bevorzugt sind anionische und nichtionische Tenside.

Als anionische Tenside eignen sich dabei beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate. Als Tenside vom Sulfonattyp kommen Alkylbenzolsulfonate ( $C_9 - C_{15}$ -Alkyl), Olefinsulfonate, d. h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus  $C_{12} - C_{18}$ -Monoolefinen mit end- und innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigen Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Dialkansulfonate, die aus  $C_{12} - C_{18}$ -Alkanen durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation und anschließende Hydrolyse beziehungsweise Neutralisation beziehungsweise durch Bisulfidaddition an Olefine erhältlich sind, sowie insbesondere die Ester von  $\alpha$ -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), zum Beispiel die  $\alpha$ -sulfonierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren.

Geeignete Tenside vom Sulfattyp sind die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, das heißt aus Fettalkoholen, zum Beispiel Kokosfettalkoholen, Talgfettalkoholen, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Palmityl- oder Stearylalkohol, oder den  $C_{10} - C_{20}$ -Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte  $C_9 - C_{11}$ -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid sind geeignet. Ebenso eignen sich sulfatierte Fettsäuremonoglyceride.

Ferner sind zum Beispiel Seifen aus natürlichen oder synthetischen, vorzugsweise gesättigten Fettsäuren brauchbar. Geeignet sind insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, zum Beispiel Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren abgeleitete Seifengemische. Bevorzugt sind solche, die zu 50 bis 100% aus gesättigten  $C_{12} - C_{18}$ -Fettsäureseifen und zu 0 bis 50% aus Ölsäureseifen zusammengesetzt sind.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen. Der Gehalt erfindungsgemäßer Waschmittel an anionischen Tensiden beziehungsweise an anionischen Tensidgemischen beträgt vorzugsweise 5 bis 40, insbesondere 8 bis 35 Gew.-%. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn der Gehalt der Mittel an Sulfonaten und/oder Sulfaten 10 bis 35 Gew.-%, insbesondere 15 bis 30 Gew.-%, und der Gehalt an Seife bis zu 8 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, beträgt.

Als nichtionische Tenside sind insbesondere solche geeignet, die auch als Umhüllungssubstanz eingesetzt werden können. Der Gehalt der Mittel an vorzugsweise als nichtionische Tenside eingesetzten ethoxylierten Alkoholen beträgt vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-%.

Als organische und anorganische Gerüstsubstanzen eignen sich schwach sauer, neutral oder alkalisch reagierende lösliche und/oder unlösliche Komponenten, die Calciumionen auszufällen oder komplex zu binden vermögen. Geeignete und insbesondere ökologisch unbedenkliche Buildersubstanzen, wie feinkristalline, synthetische wasserhaltige Zeolithe vom Typ NaA, die ein Calciumbindevermögen im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g aufweisen, finden eine bevorzugte Verwendung. Ihre mittlere Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von 1 bis 10  $\mu m$  (Meßmethode: Coulter Counter, Volumenverteilung). Der Gehalt der Mittel an Zeolith beträgt im allgemeinen bis 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-% und insbesondere 20 bis 55 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Substanz.

Als weitere Builderbestandteile, die zusammen mit den Zeolithen eingesetzt werden können, kommen (co-)polymere Polycarboxylate in Betracht, wie Polyacrylate, Polymethacrylate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure, vorzugsweise solche aus 50% bis 10% Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, in denen der Anteil der Säure mindestens 50% beträgt. Brauchbar sind ferner Polyacetalcarbonsäuren, wie sie beispielsweise in den US-Patentschriften 41 44 226 und 41 46 495 beschrieben sind sowie polymere Säuren, die durch Polymerisation von Acrolein und anschließende Disproportionierung mittels Alkalien erhalten werden und aus Acrylsäureeinheiten und Vinylalkoholeinheiten beziehungsweise Acroleineinheiten aufgebaut sind. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten kann beispielsweise bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 8 Gew.-%, betragen. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht jedoch vor, daß die Wasch- und/oder Reinigungsmittel frei von (co-)polymeren Polycarboxylaten sind.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure und Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der Mittel sind anorganische Alkalisierungsmittel wie Silikate; insbesondere wird Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis  $Na_2O : SiO_2$  von 1 : 1 bis 1 : 4,5, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

Zu den weiteren üblichen Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittelbestandteilen zählen Vergrauungsinhibitoren (Schmutzträger), Schauminhibitoren, Bleichmittel und Bleichaktivatoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe sowie Neutralsalze.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborat-tetrahydrat und das Natriumperborat-monohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxycarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxaphthalate, Diperazelinsäure oder Diperdodecandisäure. Der Gehalt der Mittel an Bleichmitteln beträgt vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-%, wobei vorteilhafterweise Perboratmonohydrat eingesetzt wird.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden. Beispiele hierfür sind mit  $H_2O_2$  organische Persäuren bildende N-Acyl- beziehungsweise O-Acyl-Verbindungen, vorzugsweise N,N'-tetraacylierte Diamine, wie N,N,N',N'-Tetraacetyl-ethylendiamin, ferner Carbonsäureanhydride und Ester von Polyolen wie Glucose-pentaacetat. Der Gehalt der bleichmittelhaltigen Mittel an Bleichaktivator liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Vergrauen zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, wie beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethercarbonsäuren oder Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die oben genannten Stärkeprodukte verwenden, zum Beispiel abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon werden bevorzugt, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt.

Das Schäumvermögen der Tenside läßt sich durch die Kombination geeigneter Tensidtypen steigern oder verringern; eine Verringerung läßt sich ebenfalls durch Zusätze nichttensidartiger organischer Substanzen erreichen. Ein verringertes Schäumvermögen, das beim Arbeiten in Maschinen erwünscht ist, erreicht man vielfach durch Kombination verschiedener Tensidtypen, zum Beispiel von Sulfaten und/oder Sulfonaten mit nichtionischen Tensiden und/oder mit Seifen. Bei Seifen steigt die schaumdämpfende Wirkung mit dem Sättigungsgrad und der C-Zahl des Fettsäurerestes an. Als schauminhibierende Seifen eignen sich daher solche Seifen natürlicher und synthetischer Herkunft, die einen hohen Anteil an  $C_{18}$ – $C_{24}$ -Fettsäuren aufweisen. Geeignete nichttensidartige Schauminhibitoren sind die bereits als Umhüllungssubstanzen genannten Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure, Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachs und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Mit Vorteil werden auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet, zum Beispiel solche aus Silikonen und Paraffinen oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche beziehungsweise dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Die Waschmittel können als optische Aufheller Derivate der Diaminostilbendisulfonsäure beziehungsweise deren Alkalimetallsalze enthalten. Geeignet sind zum Beispiel Salze der 4,4'-Bis(2-anilino-4-morpholino-1,3,5-triazin-6-yl-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ des substituierten 4,4'-Distyryl-di-phenyls anwesend sein; zum Beispiel die Verbindung 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfo-2-styryl)-diphenyl. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen beziehungsweise deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllensubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) in Betracht.

#### Beispiele

Als unbehandeltes Alkalicarbonat wurde eine verdichtete calcinierte Soda (V-Soda) mit einem Schüttgewicht von ca. 900 g/l eingesetzt, wobei 0,1 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser oberhalb 2 mm und 2 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser unterhalb 0,2 mm aufwiesen (Handelsprodukt der Firma Matthes & Weber, Bundesrepublik Deutschland).

Dieses unbehandelte Alkalicarbonat wurde — wie in den Beispielen 1 bis 5 aufgeführt — in ein behandeltes Alkalicarbonat überführt. Das behandelte Alkalicarbonat stellte in wässriger Lösung die Carbonationen im Vergleich zum unbehandelten Alkalicarbonat zeitverzögert zur Verfügung, das heißt die Lösegeschwindigkeit der behandelten Alkalicarbonate war kleiner als die Lösegeschwindigkeit des unbehandelten Alkalicarbonats. Die Lösegeschwindigkeit der Alkalicarbonat-Proben wurde mittels Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Dazu wurden 0,5 g des unbehandelten Alkalicarbonats beziehungsweise eine Menge an behandeltem Alkalicarbonat, welche 0,5 g unbehandeltes Alkalicarbonat enthält, in 100 ml entionisiertem Wasser unter Rühren bei Raumtemperatur gelöst beziehungsweise suspendiert und die Leitfähigkeit der Lösung beziehungsweise Suspension mit Hilfe einer Leitfähigkeitsmeßzelle als Funktion der Zeit bestimmt. Da die Leitfähigkeit von Soda-Lösungen bis zu einem Konzentrationsbereich von 10 g/l annähernd linear proportional zur Konzentration der Lösung ist, kann aus dem Verhältnis Endleitfähigkeit zu Leitfähigkeit bei einem definierten Zeitpunkt direkt der Anteil an

gelöster Soda bestimmt werden. Diese Anteile sind in Tabelle 1 aufgeführt.

In Tabelle 2 ist die verringerte Bildung von Calciumcarbonat in einem Zeolith/behandelten Alkalicarbonat-System aufgeführt. Die Bildung von Calciumcarbonat als Konkurrenzreaktion zwischen Calcium-Ionenaustausch und Calciumcarbonat-Fällung wurde dabei folgendermaßen bestimmt:

Es wurden 2 g Zeolith NaA in Pulverform, berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz, und 1 g unbehandeltes Alkalicarbonat (V-Soda) beziehungsweise die Menge behandeltes Alkalicarbonat, die 1 g V-Soda enthielt, in 1 l einer  $\text{CaCl}_2$ -Lösung mit einer Härte von 30°d (entspricht 300 mg CaO) bei Raumtemperatur suspendiert. Die Suspension wurde 10 Minuten gerührt und anschließend filtriert. Der Filterkuchen wurde mit einer verdünnten Natronlauge, welche aus destilliertem Wasser und Natriumhydroxid hergestellt worden war und einen pH-Wert von etwa 9 aufwies, carbonatfrei gewaschen, 20 Stunden bei 120°C getrocknet, gewogen und der Gehalt an Carbonat (berechnet als Calciumcarbonat) mikroanalytisch bestimmt. Dazu wurde der getrocknete Filterkuchen mit einer verdünnten 10 Gew.-%igen Schwefelsäure versetzt. Das entstandene Kohlendioxid wurde in eine wässrige, 25 Gew.-%ige, gewogene Kaliumhydroxidlösung geleitet, zurückgewogen und auf gefälltes Calciumcarbonat umgerechnet.

#### Beispiel 1

Es wurden die behandelten Alkalicarbonat 1.1. und 1.2. hergestellt:

1.1. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 8,1 Gew.-Teilen eines 1:1-Gemisches aus  $\text{C}_8$ – $\text{C}_{10}$ -Fettsäure und Stearinsäure.

1.2. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 8,1 Gew.-Teilen eines 1:1-Gemisches aus Stearinsäure und iso-Stearinsäure.

Dazu wurden 100 Gew.-Teile V-Soda mit 8,1 Gew.-Teilen der angegebenen aufgeschmolzenen Fettsäuren bei 120°C im Lödige-Mischer 20 Minuten vermischt.

#### Beispiel 2

Es wurden die behandelten Alkalicarbonat 2.1., 2.2. und 2.3. hergestellt:

2.1. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 1 Gew.-Teil Calciumstearat.

2.2. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 2 Gew.-Teilen Calciumstearat.

2.3. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 5 Gew.-Teilen Calciumstearat.

Dazu wurden 100 Gew.-Teile V-Soda mit den angegebenen Mengen Calciumstearat in einem Turbula-Mischer vermengt. Die Schüttelzeiten betrugen 10 Minuten.

#### Beispiel 3

Es wurden die behandelten Alkalicarbonat 3.1. und 3.2. hergestellt:

3.1. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 2 Gew.-Teilen Hoechst-Wachs C<sup>®</sup> (Mikropulver).

3.2. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 5 Gew.-Teilen Hoechst-Wachs C<sup>®</sup> (Mikropulver).

Die Herstellung erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben.

#### Beispiel 4

Es wurden die behandelten Alkalicarbonat 4.1., 4.2., 4.3. und 4.4. hergestellt:

4.1. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 4,2 Gew.-Teilen eines Natriumsilikats mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 2,0.

4.2. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 7 Gew.-Teilen eines Natriumsilikats mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 3,4.

4.3. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 5 Gew.-Teilen eines Natriumsilikats mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 4,0.

4.4. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda und 10 Gew.-Teilen eines Natriumsilikats mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 4,0.

Dazu wurden 100 Gew.-Teile V-Soda in einem Lödige-Mischer mit einer 30 Gew.-%igen Wasserglas-Lösung des angegebenen Typs besprüht und bei 120°C 2 Stunden getrocknet.

#### Beispiel 5

Es wurden die behandelten Alkalicarbonat 5.1. und 5.2. hergestellt:

5.1. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda, 7,5 Gew.-Teilen eines Natriumsilikats mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 2,0 und 10 Gew.-Teile eines 1 : 1-Gemisches aus  $\text{C}_8$ – $\text{C}_{10}$ -Fettsäure und Stearinsäure.

5.2. Behandeltes Alkalicarbonat, bestehend aus 100 Gew.-Teilen V-Soda, 4 Gew.-Teilen eines Natriumsilikats mit einem molaren Verhältnis  $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  von 1 : 2,0 und 5,5 Gew.-Teile Stearinsäure.

Dazu wurden 100 Gew.-Teile V-Soda in einem Lödige-Mischer mit einer 30 Gew.-%igen Wasserglas-Lösung des angegebenen Typs wie im Beispiel 4 besprüht und bei 120°C getrocknet. Anschließend wurde das getrocknete Alkalicarbonat wie in Beispiel 1 beschrieben mit der Fettsäure beziehungsweise dem Fettsäure-Gemisch

behandelt.

Tabelle 1

Anteile an gelöstem Natriumcarbonat in Gew.-%

	Zeit in Sekunden		30	40	60	120	180	240	360
	10	20							
V-Soda	51	79		96	99	100			
1.1.	7	42		78	89	96	100		
1.2.	10	42		73	85	97	100		
2.1.	7		25		53	87	97	100	
2.2.	4		11		33	90	100		
2.3.	3		11		27	71	96	100	
3.1.	11		29		56	89	100		
3.2.	7		21		39	76	96	100	
4.1.	16	39		67	84	100			
4.2.	10	29		51	66	73		100	
4.3.	5	20		42	58	80	91	100	
4.4.	0	10		25	36	57	70		100
5.1.	0	5		19	24	49	63		78
5.2.	0	7		19	34	62	75		91

Tabelle 2

Calciumcarbonat-Gehalt im Filterkuchen

	Gehalt CaCO <sub>3</sub> im Filterkuchen in Gew.-%
V-Soda	10,4
V-Soda, zeitverzögerte Zugabe*)	7,7
1.1.	7,2
1.2.	6,9
2.2.	6,8
2.3.	6,9
3.2.	4,8

\*) Zunächst wurde eine Suspension aus Zeolith-NaA-Pulver und CaCl<sub>2</sub>-Lösung wie oben angegeben hergestellt. Die Zugabe des unbehandelten Alkalicarbonats (V-Soda) erfolgte 2 Minuten später. Die weitere Durchführung erfolgte wie oben angegeben.

## Patentansprüche

1. Wasch- und/oder Reinigungsverfahren, wobei beim Einsatz eines Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittels mit üblichen Inhaltsstoffen die Bildung von Inkrustationen verringert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die durch den Zusatz von Alkalicarbonat zu Wasser mit einer Härte oberhalb 0° d hervorgerufene Bildung von Calciumcarbonat in den Mengen, die das Löslichkeitsprodukt von Calciumcarbonat bei Temperaturen zwischen 15 und 95°C überschreiten, verringert beziehungsweise vermieden wird, indem das Alkalicarbonat der Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte zeitverzögert zur Verfügung gestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Minute, vorzugsweise in den ersten 2 Minuten und insbesondere in den ersten 10 Minuten, beispielsweise nach 3, 4, 5 oder 6 Minuten, nach der Zugabe des Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittels zur Flotte 10 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 100 Gew.-% und insbesondere 30 bis 80 Gew.-% weniger Alkalicarbonat, bezogen auf die Gesamtmenge Alkalicarbonat, zur Verfügung gestellt wird als bei einem alkalicarbonathaltigen Mittel mit üblicher Zusammensetzung.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittel eingesetzt wird, welches ein behandeltes Alkalicarbonat enthält, das eine geringere Lösegeschwindigkeit in Wasser bei Temperaturen zwischen 15 und 95°C als unbehandeltes Alkalicarbonat besitzt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe eines behandelten oder unbehandelten Alkalicarbonats zur Wasch-, Spül- oder Reinigungsflotte 1 bis 5 Minuten, vorzugsweise 2 bis 3 Minuten, nach der Zugabe eines Wasch-, Spül- oder Reinigungsmittels, das kein Alkalicarbonat enthält, erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß als unbehandeltes Alkalicarbonat



- Natriumcarbonat, vorzugsweise wasserhaltiges oder wasserfreies, granuliertes oder kristallisiertes Natriumcarbonat mit einem Schüttgewicht zwischen 500 bis 1200 g/l, vorzugsweise zwischen 800 und 1000 g/l, wobei letzteres zu mindestens 85 Gew.-% aus Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 200 und 2000 µm und zu maximal 5 Gew.-% aus Teilchen mit einem Durchmesser kleiner als 200 µm besteht, eingesetzt wird.
6. Behandeltes Alkalicarbonat, das bei Temperaturen zwischen 15 und 95°C eine geringere Lösegeschwindigkeit in Wasser als das unbehandelte Alkalicarbonat besitzt und durch das Schmelzen des unbehandelten Alkalicarbonats und anschließendes Vermahlen der abgekühlten Schmelze erhalten wird, wobei maximal 10 Gew.-% der gemahlenen Teilchen einen Durchmesser kleiner 0,8 mm und insbesondere mindestens 90 Gew.-% der gemahlenen Teilchen einen Durchmesser zwischen 0,8 und 2 mm aufweisen.
7. Behandeltes Alkalicarbonat, das bei Temperaturen zwischen 15 und 95°C eine geringere Lösegeschwindigkeit in Wasser als das unbehandelte Alkalicarbonat besitzt, wobei das Alkalicarbonat teilweise oder ganz umhüllt ist.
8. Behandeltes Alkalicarbonat nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-% und insbesondere 2 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das unbehandelte Alkalicarbonat, an Umhüllungssubstanz enthält.
9. Behandeltes Alkalicarbonat nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllungssubstanzen Aniontenside in ihrer Säureform sind.
10. Behandeltes Alkalicarbonat nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllungssubstanzen Fettsäuren, vorzugsweise gesättigte oder ethylenisch ungesättigte C<sub>8</sub>–C<sub>28</sub>-Fettsäuren oder Gemische davon, C<sub>9</sub>–C<sub>13</sub>-Alkylbenzolsulfonsäuren, C<sub>8</sub>–C<sub>18</sub>-Alkylsulfonsäuren, vorzugsweise monoethylenisch ungesättigte C<sub>8</sub>–C<sub>22</sub>-Alkylsulfonsäuren, C<sub>8</sub>–C<sub>18</sub>-Alkylschwefelsäuren, α-Sulfofettsäuren, Sulfobernsteinsäure oder fluorierte beziehungsweise perfluorierte Derivate dieser Säuren sind.
11. Behandeltes Alkalicarbonat nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllungssubstanzen Silikone, vorzugsweise lineare oder verzweigte Dimethylpolysiloxane, insbesondere mit einer relativen Molekülmasse zwischen 1000 und 100 000, enthalten, die allein oder im Gemisch mit anderen Umhüllungssubstanzen eingesetzt werden.
12. Behandeltes Alkalicarbonat nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllungssubstanz ein oder mehrere Feststoffe aus der Gruppe von Calciumstearat, der Mikrowachse, Alkalisilikate, Zeolithe und Schichtsilikate sind.
13. Behandeltes Alkalicarbonat nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllungssubstanzen Dispersionen von mäßig wasserlöslichen bis wasserunlöslichen Feststoffen, vorzugsweise von Zeolith und Schichtsilikaten, in nichtionischen Tensiden sind.
14. Verfahren zur Herstellung eines behandelten Alkalicarbonats gemäß einem der Ansprüche 8 bis 11 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Umhüllen des unbehandelten Alkalicarbonats bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 150°C, beispielsweise bis 100°C und insbesondere zwischen 40 und 80°C durchgeführt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß als Umhüllungssubstanz Fettsäure beziehungsweise ein Fettsäure-Gemisch eingesetzt wird und das Umhüllen des unbehandelten Alkalicarbonats bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Fettsäure beziehungsweise des Fettsäure-Gemisches durchgeführt wird.
16. Verfahren zur Herstellung eines behandelten Alkalicarbonats gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das unbehandelte Alkalicarbonat mit feinteiligen, vorzugsweise nur mäßig wasserlöslichen bis wasserunlöslichen Feststoffen bei Raumtemperatur bis leicht erhöhten Temperaturen, die unterhalb der Schmelztemperatur der Umhüllungssubstanz liegen und vorzugsweise 40°C nicht überschreiten, trocken vermischt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß nach dem trockenen Vermischen die Temperatur zur Verfestigung der Kernhülle mit dem Kern auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes der Umhüllungssubstanz erhöht wird, wobei die Temperatur vorzugsweise unter 150°C und insbesondere unter 100°C liegt.
18. Verfahren zur Herstellung eines behandelten Alkalicarbonats nach einem der Ansprüche 7 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Umhüllen mit einer wässrigen Lösung oder einer wässrigen Dispersion der Umhüllungssubstanzen durchgeführt wird.
19. Verfahren zur Herstellung eines behandelten Alkalicarbonats gemäß Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß eine 10 bis 60 Gew.-%ige wässrige Lösung eines Alkalisilikats, das vorzugsweise ein molares Verhältnis M<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub>, wobei M für Natrium oder Kalium steht, insbesondere Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub>, von 1 : 2,0 bis 1 : 4,5, insbesondere von 1 : 2,3 bis 1 : 4,0, besitzt, auf das unbehandelte Alkalicarbonat aufgesprüht wird, wobei das Aufsprühen vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen, insbesondere bei Temperaturen zwischen 80 und 140°C, in einem Mischer, einer Wirbelschicht oder in einem warmen Luftstrom erfolgt.
20. Wasch-, Spül- und/oder Reinigungsmittel, enthaltend ein behandeltes Alkalicarbonat nach einem der Ansprüche 6 bis 13.
21. Waschmittel nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß es Zeolith in Waschmittelqualität, vorzugsweise Zeolith NaA in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, insbesondere in Mengen von 20 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Waschmittel, behandeltes Alkalicarbonat in Mengen von 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere in Mengen von 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Waschmittel, sowie weitere übliche Inhaltsstoffe von Waschmitteln enthält, das aber frei von (co-)polymeren Polycarboxylaten ist.

- Leerseite -